

알루미늄 양극산화피막을 이용한 화상형성

*孫世模 *松本和雄

A study on image Formation by the Sealing Technique
for Anodized Aluminium Film

Son se-mo, Matsumoto Katzuo

ABSTRACT

The anodized aluminium film by sulfuric acid-method has many pores, the inner, called barrier layers, is active. They have strong absorption of dye. On the other, the absorption of dye is lost by Sealing, the surface is not dyed. We can make IMAGE FORMATION on the film by the chemical behavior.

This study made sure whether ion absorption is or not in the barrier layer by IRRS and ESCA, considered the mechanism of image formation.

1. 머리말

황산법에 의하여 만들어진 알루미늄의 양극산화피막에는 다공질의 활성층이 있으며 염료에 대한 강한 흡착성을 나타낸다. 한편 그와같은 피막은 수화봉공 무기염봉공 유기염봉공등의 허리에 의하여 염료에 대한 흡착성을 없앨수가 있다.

본 연구는 무기염봉공층의 하나로서 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 이온을 활성층에 부여한후 포지 또는 네가 필름을 밀착농광하여 포지-포지형태의 봉공화상을 얻을수 있었다. 본 화상은 선명하며 염색농도를 얻을수 있었다. 그러나 그 화상의 형성기구와 응용면에 대해서는 아직 검토되고 있지 않고 있다.

여기서 본 연구에는 무기염봉공 뿐만 아니라 유기염봉공에 의한 화상형성의 시도와 동시에 화상형성 기구고찰을 위한 기초적 실험을 행했다.

*日本 千葉 大學

2. 실험

순도 99%의 알루미늄판을 이용하여 양극산화처리를 했다. 전해액으로는 15%의 황산용액을 이용했다. 양극산화면의 염색에는 5%의 에오신용액을 이용했다. 화성전압은 15V로 15분간 양극산화처리를 행하므로써 선명한 붕공화상이 얻어졌다.

또 이들의 표면을 IRRS와 ESCA로 표면분석을 행한후 붕공화상의 감지화와 붕공화상의 접촉각을 측정했다. 그림1은 붕공화상 형성공정과 감지화를 나타낸다.

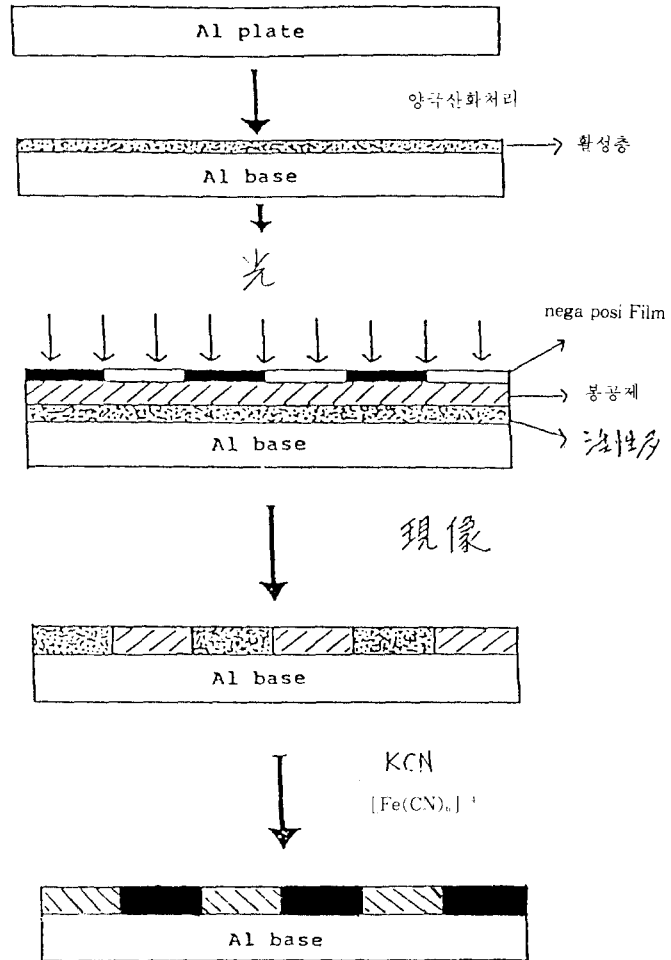


Fig. 1 알루미늄 양극산화 피막상에서의 화상형성과 감지화

3. 광봉광에 의한 화상형성

표1은 여러가지 봉공제를 이용하여 양극산화피막에 도포한다음 포지 또는 네가 필름을 밀착노광한후 염색화상형성 유무를 확인한 결과이다.

표1에 의하면 $K_3Fe(CN)_6$, $Na_2[Fe(CN)_5NH_3]$, $Na_2[Fe(CN)_5H_2O]$, $Na_2[Fe(CN)_5NO]$, $(NH_4)_2[Fe(C_2O_4)_3]$, $NH_4FeC_6H_5O_7$ 등은 화상이 일어졌지만 그외의 봉공제는 화상이 일어나지 않았다. 화상형성이된 봉공제는 어느것이든 Fe^{3+} 를 포함한 철착제로 Fe^{2+} 를 포함한 철착제는 화상이 일어나지 않았다. 이것은 전면이 Fe^{2+} 를 포함한 철착제에 의하여 봉공되어 버렸다고 생각된다. 본화상이 왜 Fe^{3+} 밖에 화상형성이 되지 않는지 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 행했다.

Table. 1 봉공제에 의한 화상형성

Sealing Agent	Exposure	Non Exp
KCN	S	S
$K_4[Fe(CN)_6]$	S	S
$K_3[Fe(CN)_6]$	S	N
$Na_3[Fe(CN)_5NH_3]$	S	S
$Na_2[Fe(CN)_5NH_3]$	S	N
$Na_3[Fe(CN)_5H_2O]$	S	S
$Na_2[Fe(CN)_5H_2O]$	S	N
$Na_2[Fe(CN)_5NO]$	S	N
$(NH_4)_3[Fe(C_2O_4)_3]$	S	N
$NH_4FeC_6H_5O_7$	S	N
$(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$	S	S
$(NH_4)_2[Fe(SO_4)_2]$	N	N
Ferric Acetyl- acetone	N	N
Mn-Acetyl- acetone	N	N
Dotite Mn(II)- Acetylacetone	N	N
$K_2Fe[Co(CN)_6]$	S	S
Co(II) Acetyl- acetone	N	N
Co(III) Acetyl- acetone	N	N
$Ni(CH_3COO)_2$	N	N
Ni(II) Acetyl- acetone	N	N
$K_2Cr_2O_7$	N	N

S: Sealing. N: No Sealing.

A 상태는 709.9eV에서 예리한 Fe2p의 스펙트럼이 관측되었다. B.C의 상태에서는 Fe2p스펙트럼이 관측되지 않았다. (그림2) 109.9eV의 Fe2p스펙트럼은 Fe³⁺2p(711.3eV)가 광조사에 의해 Fe²⁺2p로 광환되면서 시프트한것이라고 생각된다. A상태에서 광환원된 Fe²⁺가 붕공반응에 관여하며 활성층을 불활성화하므로써 붕공화상이 일어난다고 생각된다.

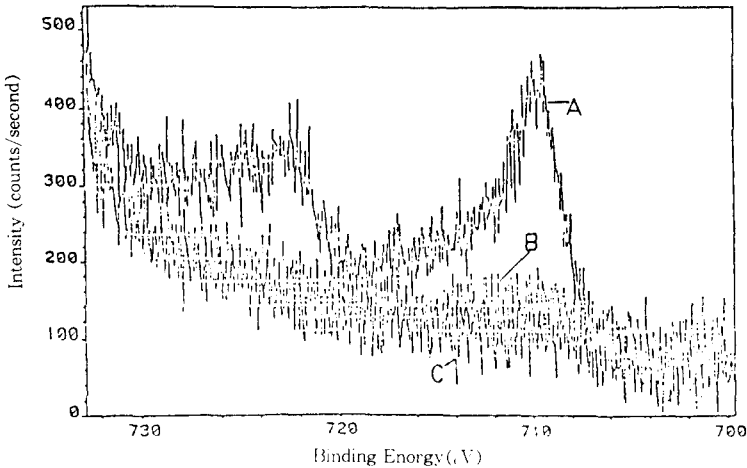


Fig.2 ESCA Spectra (Fe2P)

5. Fe³⁺를 포함한 CN착제의 광분해

철의 CN착제에 의한 붕공화상형성에 철의 CN착제로 부터 유리시안이 관계하고 있는지를 확인하기 위하여 철의 시안착제에 광조사를 한후 유리시안증류를 행하였다. 장치로는 JIS-K0102 시안증류장치를 이용하였다.

전처리하여 얻어진 시안화수소를 피리진-피라조로 방법을 이용하여 광전분광 광도계로 620mm의 흡광도를 측정하였다. 그 결과 철의 시안착제는 광조사를 행하면 CN가 유리하는 것이 관측되었다.

이상의 결과로 부터 화상형성에는 광조사에 의해 광환원된 Fe²⁺ 착제와 광분해에 의한 CN이온도 붕공화상 형성에 관여하고 있다고 생각된다.

6. 붕공화상의 감지화

붕공화상의 화상부를 친유화하면 그 표면에 인쇄잉크를 올릴수가 있다. 이와같은 점

으로 부터 봉공제로서 친유기를 가진 철착제에 의한 화상형성을 행하였다.

표3은 유기염봉공에 의한 화상형성 결과를 나타낸다. 또한 그 화상의 일례를 그림4에 표시한다. 광조사한 부분에 봉공상태의 화상이 얻어지고 활성층이 남아 있는 부분은 $[Fe(CN)]^{2-}$ 또는 KON을 부여하므로 불화성화 상태가 된다. 그 결과 프로센계 화합물에 의한 화상은 무기염 봉공에 의한 화상보다 선명한 화상이 얻어진다. 여기서 얻어진 화상은 화선부와 비화선부 양쪽이 봉공상태로 되어있으며 화선부를 친유성화상으로 기대된다. 그러나 잉크올림을 행한 결과 화선부의 잉크올림이 완전히 되지 못했다. 이것은 감지층이 얇기 때문이라고 생각된다.

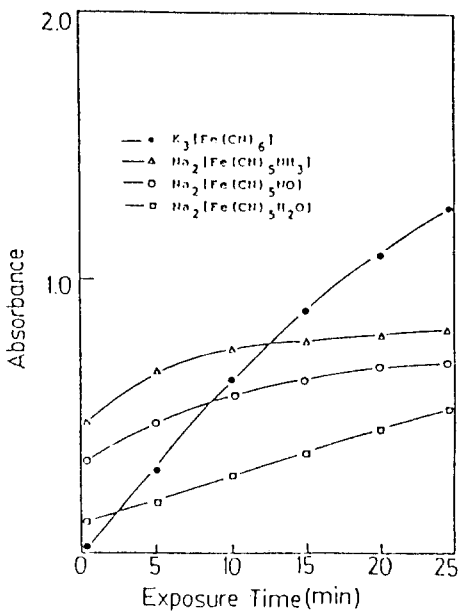


Fig. 3 광조사에 의한 유리 CN의 흡광도 변화

Sealing Agent	Exposure
Ferrocene	Non image
Dimethylamino methyl ferrocene	Non image
Ferrocene carboxyl-aldehyde	image.....A
Dimethyl 1,1-ferrocenedicarboxylate	image.....B
1,1-Dimethylferrocene	Non image
2,4-Cyclohexadienone iron tricarbonyl	image.....C
Leuco Crystal (V)	Non image
Leuco Crystal (G)	Non image

Table. 3 페로센 화합물에 의한 화상형성

7. 화선부와 비화선부의 접촉각

유기염봉공에 의한 화상이 친유성임에도 불구하고 잉크올림이 완전하지 못함을 검토하기 위하여 화선부의 수분에 대한 접촉각을 측정하였다. 봉공제농도를 1%로 고정하고 노광시간을 변화시킨시료를 작성하여 접촉각을 측정했다.

그림5는 후지 ps판의 접촉각과 페로센-카르복실-알데히드(Ferrocene-Carboxyl aldehyde)를 톨루엔을 용매로 하였을때와 접촉각과 비교한 그림이다. 후자는 12분 전후의 노광에서 $\theta=40^\circ$ 이었으나 ps판에는 미치지 못했다. 이것은 양극산화 피막이 너무 두꺼운 때문인지 또는 화선부의 친유성피막이 너무 얇기때문에 ps판에 접촉각에 미치지 못했으며 완전한 잉크올림이 되지 않았다고 생각된다.

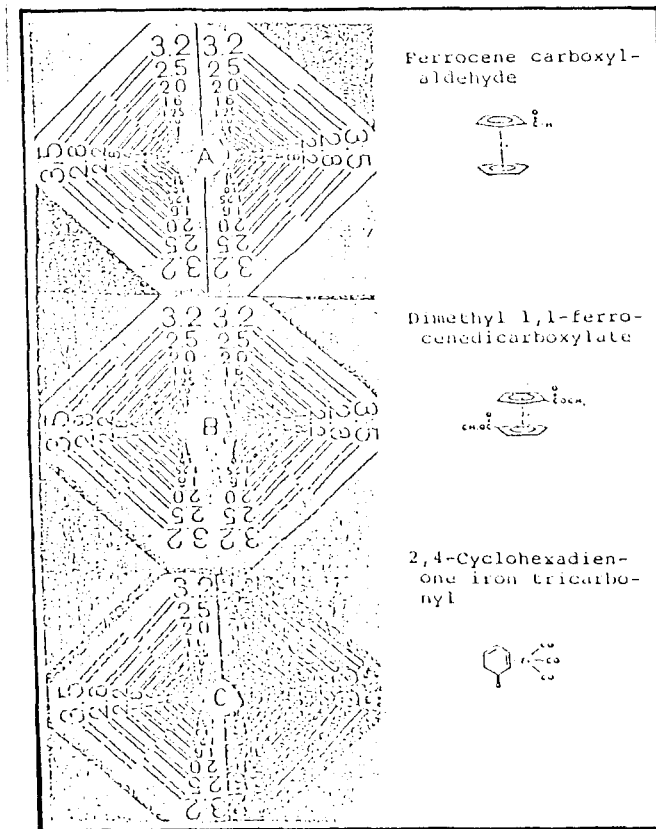


Fig.4 봉공화상

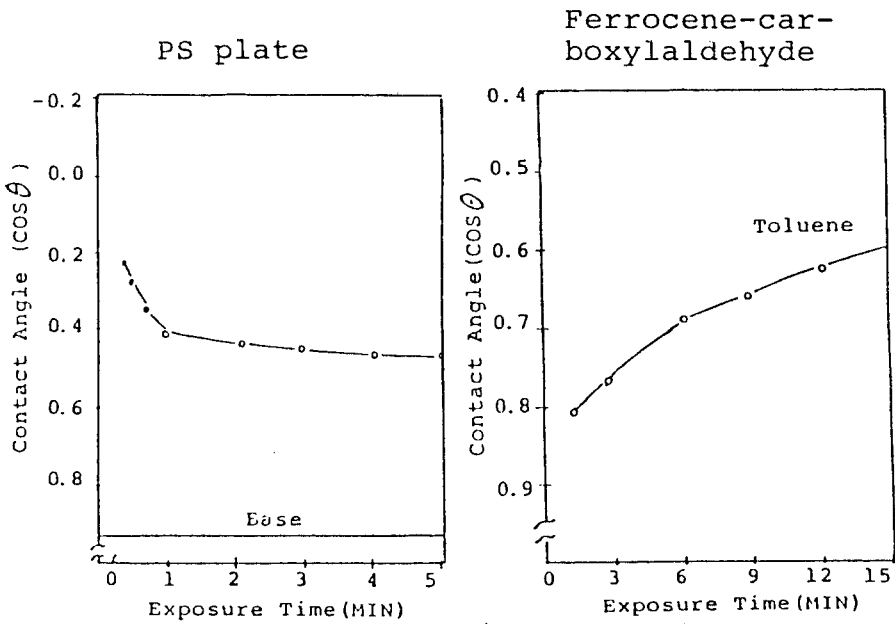


Fig.5 Relation between Exposure time and Contact angle.

8. 맺는말

이상의 결과로 부터 알루미늄 양극산화 피막을 이용화한 붕공화상에는 다음과 같은 것을 알았다.

- 1) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{2-}$
 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_{20}]^{2-}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$
 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ $[\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7]^-$

를 이용하여도 붕공화상을 얻을수 있으며 MnCr, CoNi착제를 붕공화상을 얻을수 없었다.

- 2) 붕공화상에는 Fe^{2+} 가 관여하며 붕공제로서 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 를 이용할 경우 유리시안을 관여한다고 생각한다.
- 3) 붕공화상의 감지화에 대해서 금후에도 검토할 필요성이 있다고 생각된다.

參 考 文 獻

1. 金屬表面技術協會：陽極酸化(朝倉書店, 1969) p2
2. M.Eguchi, J. Chem. Soc(Japan) 63. 634. (1942)
3. C.S. Naiman, J. Chem. Phys 35. 323 (1961)
4. G.Hughes. C. Wills, J. chem. Sco. 4848 (1962)
5. R.W. Parsons. H.G. Drickamen, J. chem. Phys 29. 930 (1958)
6. Jones. C.H. Jnog. Chem 2. 777 (1963)
7. Jones. L.H. J. Chem Phys 41.856 (1963)
8. J.C.Carver, G.K.Schweitzer, J. Chem. Phys 57.973 (1974)
9. G.K.Werythiem, A.Rosencwaig, J. Chem. Phys 54.973 (1974)
10. 日本工業規格：JIS-K0102 (1986)
11. 電氣化學協會：電氣化學便覽 (丸善 1983) p358
12. 江口 外：金屬表面技術 25. 428 (1974)
13. 福田芳雄：日本化學誌 10. 1868(1974)
14. 和田外：ibid 10. 1426(1983)
15. 津屋 外：日本應用磁氣學會 11. 55(1987)
16. 松本外：日本印刷學會論文集 24. 113(1987)
17. 松本外：ibid 22. 1 (1984)
18. 松本外：ibid 18. 2 (1979)
19. 松本外：ibid 23. 77 (1985)
20. A. S. Borovik, Lawrence Que. Jr, J. Am. Chem. Soc. 110. 2345(1988)